

FR 00/166



09/889959

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

REC'D 14 FEB 2000

WIPO PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **01 FEV. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE
PRIORITÉ**
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÉGLE
17.1.a) OU b)

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M+Planche', enclosed within a large, loopy oval shape.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<p>DATE DE REMISE DES PIÈCES 25 JAN. 1999</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 00908 -</p> <p>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT Ly</p> <p>DATE DE DÉPÔT 25 JAN. 1999</p>	<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p style="text-align: center;">Cabinet LAVOIX 2, place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS Cedex 09</p>
<p>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p style="text-align: center;">demande initiale</p> <p><input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°</p> <p>Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non</p> <p>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</p> <p style="text-align: center;">Procédé et installation de séparation et purification des diphénols dans l'industrie du phénol et de ses dérivés</p>	<p>n° du pouvoir permanent (R99004) BFF99/024 références du correspondant 01 53 20 14 20 téléphone</p> <p>date</p>
<p>3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF</p> <p>Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p style="text-align: center;">RHODIA CHIMIE</p> <p>Nationalité (s) Française</p> <p>Adresse (s) complète (s)</p> <p style="text-align: center;">25 Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX</p> <p style="text-align: right;">Forme juridique</p> <p style="text-align: right;">Pays</p> <p style="text-align: right;">FRANCE</p>	
<p>4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> Si la réponse est non, fournir une désignation séparée</p>	
<p>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission</p>	
<p>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</p> <p>pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande</p>	
<p>7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date</p>	
<p>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)</p> <p>Cabinet LAVOIX Mandataire Alain COLOMBET CPI N° 95-0306</p> <p style="text-align: right;"><i>A. Colombet</i></p>	<p>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</p> <p style="text-align: center;">D. GIRAUD</p> <p style="text-align: right;"><i>[Signature]</i></p>

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 00908

TITRE DE L'INVENTION : **Procédé et installation de séparation et purification des diphénols dans l'industrie du phénol et de ses dérivés.**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE

25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BOURDON Jacques

12, allée de la Roseraie

69110 SAINTE FOY LES LYON FRANCE

CLERIN Daniel

27, allée de la Pièce Rouge

69230 SAINT GENIS LAVAL FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 5 Octobre 1999

CABINET LAVOIX

M. MONCHENY n° 92.1179

N. Monchény

La présente invention a trait à un procédé de séparation et de purification de mélanges bruts contenant essentiellement de l'hydroquinone, du résorcinol et des goudrons, et éventuellement du catéchol, afin d'en extraire d'une part l'hydroquinone et d'autre part le résorcinol, ainsi que le catéchol lorsqu'il est présent. Elle a également trait aux installations permettant de mettre en œuvre ce procédé.

L'industrie du phénol et de ses dérivés génère des volumes importants de sous-produits contenant, parmi une grande variété de goudrons, les dérivés para, ortho et méta du dihydroxy benzène. Il s'agit de l'hydroquinone (composé para : dihydroxy-1,4-benzène), du catéchol ou pyrocatechine (composé ortho : dihydroxy-1,2-benzène) et du résorcinol ou résorcine (composé méta : dihydroxy-1,3-benzène).

Ces trois composés ont une valeur ajoutée mais leur extraction de tels mélanges complexes n'est pas sans poser des problèmes d'ordres technique et économique.

La présente invention, qui s'inscrit dans la séparation et la purification des diphénols dans l'industrie du phénol et de ses dérivés, a pour objectif de proposer une méthode, et une installation appropriée, permettant de séparer et purifier, dans des conditions économiques favorables, l'hydroquinone et le résorcinol d'un mélange plus complexe, contenant notamment en plus des goudrons, et éventuellement aussi le catéchol.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un tel procédé qui puisse être opéré en grande partie en continu.

Un autre objectif encore de l'invention est de proposer un tel procédé et installation qui permettent l'obtention de l'hydroquinone, du résorcinol et du catéchol ayant une pureté élevée, notamment supérieure à 98 %, de préférence à 99 %, voire supérieure ou égale à 99,5 %.

Ces objectifs sont atteints conformément à l'invention par un procédé de purification d'un mélange brut contenant de l'hydroquinone, du résorcinol, des goudrons et éventuellement du catéchol, procédé dans lequel on soumet le mélange brut à une suite d'étapes de distillation, de préférence menée en continu, comprenant :

- (i) une éventuelle première étape de distillation (I) conçue pour obtenir le catéchol en tête de distillation ; cette étape sera mise en œuvre lorsque le mélange brut comprendra du catéchol, notamment lorsque la teneur du mélange brut en catéchol dépasse 2% inclus,
- 5 (ii) le pied de distillation obtenu sous (i) où le mélange brut en l'absence d'étape (I) est soumis à une étape de distillation (II) conçue pour obtenir en tête de distillation une fraction riche en résorcinol, contenant du résorcinol essentiellement et de l'hydroquinone,
- 10 (iii) le pied de distillation obtenu sous (ii) est soumis à une étape de distillation (III) conçue pour obtenir en tête de distillation une fraction riche en hydroquinone, contenant de l'hydroquinone essentiellement et du résorcinol,

puis on soumet la fraction riche en hydroquinone et/ou la fraction riche en résorcinol à une étape de raffinage (IV, V) pour extraire l'hydroquinone et/ou le résorcinol.

Afin d'améliorer le rendement de récupération de l'hydroquinone du mélange brut, il est préférable de faire précéder les étapes (I) et/ou (II) d'au moins une étape préalable de distillation (1) dite de dégoudronnage permettant d'éliminer les goudrons en pied de distillation. Il est même préférable alors de re-distiller ce pied de distillation dans au moins une deuxième étape préalable de dégoudronnage (1') et de récupérer la tête de distillation, susceptible de contenir une certaine quantité des composés recherchés. La ou les deux (ou plus) têtes de distillation ainsi obtenues sont envoyées comme mélange d'alimentation dans les étapes (I) si une telle étape est prévue, ou (II) dans le cas contraire. De préférence encore, ces étapes préalables sont menées en continu avec les étapes de distillation qui suivent.

Les mélanges auxquels le procédé s'applique sont principalement ceux comprenant notamment, par rapport au mélange total :

- de 20 à 60 %, notamment de 30 à 50 %, en poids d'hydroquinone,
- 30 - de 2 à 20 %, notamment de 2 à 15 %, en poids de résorcinol,
- de 0 à 20 %, notamment de 5 à 15 %, en poids de catéchol,
- le reste étant formé de composés divers, essentiellement des goudrons.

Les étapes de distillation dites de dégoudronnage (1,1') peuvent être mises en œuvre avec des appareils à film tombant raclé de technologie classique ou court trajet. On n'exclut cependant pas l'utilisation de colonnes à plusieurs étages (voir e.g. colonne (III)). On vise simplement à éliminer au maximum les goudrons sans perte notable des composés recherchés.

Si des étapes (1 et 1') ne sont pas prévues, il est préférable d'utiliser des colonnes (I) et (II) avec des garnissages anti-encrassement afin de limiter leur encrassement par les goudrons. De tels garnissages sont parfaitement connus de l'homme du métier.

L'étape (I) vise simplement à extraire le catéchol et donc à obtenir en tête le catéchol avec une pureté aussi élevée que possible. On vise notamment à obtenir une fraction contenant au moins 98 %, de préférence au moins 99 % de catéchol.

Par "riche" tel qu'utilisé ci-dessus pour les étapes (II) et (III), on entend que le composé visé est en quantité majoritaire, l'autre composé étant en quantité minoritaire mais suffisante pour permettre ensuite le raffinage. L'homme du métier est tout à fait à même de déterminer par des essais de routine les plages de ratios en se fondant sur la courbe de cristallisation d'un mélange résorcinol/hydroquinone, afin de déterminer les ratios correspondant à la plage des eutectiques. A partir de ces informations, en jouant sur les paramètres de marche des colonnes, on peut se placer dans des conditions telles que les fractions riches aient un ratio s'inscrivant de part ou d'autre de cette plage, comme cela est connu en soi, ce qui permettra la mise en œuvre ultérieure du raffinage.

Les conditions opératoires des étapes (II) et (III) sont donc liées. Chacune vise à l'obtention, en tête de distillation (en tête de colonne), d'un mélange hydroquinone/résorcinol qui soit compatible avec l'étape subséquente de raffinage.

On préfère ainsi que l'étape (II) conduise à un mélange contenant :

- de 75 à 95 %, de préférence de 85 à 92 % de résorcinol,
- de 5 à 25 %, de préférence de 8 à 15 % d'hydroquinone.

(on ne tient pas compte d'éventuels résidus d'autres composés, e.g. catéchol, qui restent minoritaires).

Ces conditions opératoires permettent d'assurer, lors de l'étape (III), la production en tête de distillation, d'un mélange comprenant notamment :

- de 75 à 98 %, de préférence de 85 à 97,5 % d'hydroquinone
- de 2 à 25 %, de préférence de 2,5 à 15 % de résorcinol.

5 (On ne tient pas compte là encore d'éventuels résidus d'autres composés, pouvant être présents en quantité négligeables).

A partir de ces informations, l'homme du métier est parfaitement en mesure de choisir les moyens à mettre en œuvre en fonction du mélange de départ. On rappellera simplement ce qui suit. La taille (notamment le diamètre) des colonnes
10 de distillation dépend du flux circulant et de la pression interne. Leur dimensionnement se fera donc principalement suivant le débit de mélange à traiter. Le paramètre interne qu'est le nombre d'étages théoriques est déterminé notamment par la composition (ratios) du mélange entrant et la pureté ou la composition du mélange devant être obtenus en tête et en pied de distillation. On
15 précisera que les colonnes pourront être garnies indifféremment de plateaux ou de garnissage ordonné, comme cela est parfaitement connu de l'homme du métier. L'installation étant déterminée, l'homme du métier ajuste les paramètres de fonctionnement des colonnes.

Ainsi, la colonne de distillation (I) pourra être avantageusement, mais non
20 limitativement, une colonne ayant les spécifications suivantes :

- nombre d'étages théoriques : de 5 à 40, de préférence de 10 à 30 ;
- taux de reflux R compris entre 1 et 10 , de préférence entre 2 et 5.

La colonne de distillation (II) pourra être avantageusement, mais non limitativement, une colonne ayant les spécifications suivants :

- 25
- nombre d'étages théoriques : de 10 à 85, de préférence de 15 à 40,
 - taux de reflux R compris entre 1 et 35, de préférence entre 5 et 25.

La colonne de distillation (III) pourra être tout simplement une colonne de type (1) ou encore une colonne ayant les spécifications suivantes :

- 30
- nombre d'étages théoriques : de 1 à 10, de préférence de 1 à 5,
 - taux de reflux R compris entre 0,5 et 5, de préférence entre 1 et 2.

Le raffinage s'effectue de manière discontinue à l'aide d'appareils permettant la séparation liquide/solide (égouttage, fusion de zone) et

dimensionnés en fonction du volume à traiter et de leur nombre. Le choix du type d'appareil n'est pas non plus critique. Il peut s'agir par exemple d'égoutteurs classiques ou d'autres appareils de raffinage, par exemple ceux vendus sous la dénomination PROAPT (marque déposée). On peut par exemple utiliser des

Le traitement des fractions riches dans ces appareils s'effectue essentiellement selon les 4 phases suivantes :

- la phase 1 correspond à la cristallisation lente du mélange chargé
- la phase 2 correspond à l'égouttage froid de l'eutectique (mélange résorcinol et hydroquinone)
- la phase 3 correspond à l'égouttage chaud récupéré pendant la phase de réchauffage jusqu'à l'obtention de la pureté recherchée
- la phase 4 correspond à la fusion-récupération du produit pur.

L'obtention de fractions de compositions sensiblement constantes permet aussi d'automatiser le déroulement de ce raffinage.

La fraction riche en résorcinol est envoyée vers un ou des appareils(s) de raffinage. Avant la phase 1, l'appareil est chauffé au dessus du point de fusion du résorcinol (111°C), soit par exemple entre 115 et 120° C.

Pendant la phase 1, la masse est refroidie, e.g. jusqu'à une température comprise entre 40 et 90 °C, en plusieurs heures, e.g. en de 5 à 15 h, ce qui induit la cristallisation lente du mélange chargé.

Après la phase 1, le produit resté liquide est soutiré de l'appareil (phase 2) avant de passer à la phase 3.

La phase 3 consiste dans le réchauffement lent de l'appareil de raffinage, commencé éventuellement au cours de la phase 2, e.g. jusqu'à une température comprise entre 109 et 111 °C, en plusieurs heures, e.g. en de 8 à 15 h. La fin de la phase 3, qui conditionne la pureté du produit, peut être déterminée soit par mesure du point de cristallisation, soit par toute autre technique d'analyse physico-chimique.

La phase 4 prévoit un chauffage de l'appareil à une température supérieure à 115 °C de manière à fondre le résorcinol, lequel est soutiré à l'état fondu.

Les fractions riches en hydroquinone sont traitées de la même manière. Le traitement suit les mêmes phases, aux températures et temps de chauffage/refroidissement près. A titre d'exemple :

- préchauffage entre 175 et 180 ° C
- 5 - phase 1 refroidissement entre 90 et 130 °C
- phase 1 durée entre 5 et 15 h
- phase 3 chauffage entre 170 et 173 °C
- phase 3 durée entre 8 et 24 h
- phase 4 chauffage au dessus de 178 ° C.

10 Les fractions eutectiques récupérées lors du raffinage peuvent être recyclées en mélange ou séparément avec l'égouttage chaud, de préférence dans les étapes (II) et/ou (III). On peut être amené à les recycler dans l'étape (I) en cas de besoin.

15 La présente invention a aussi pour objet une installation permettant la mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus, comprenant :

- (i) une éventuelle colonne de distillation (I) conçue pour obtenir du catéchol en tête de colonne,
- (ii) une colonne de distillation (II) dont l'entrée est reliée au pied de colonne (I) ou reçoit le mélange brut en l'absence de colonne (I), cette
- 20 colonne (II) étant conçue pour obtenir en tête de colonne une fraction riche en résorcinol, contenant du résorcinol essentiellement et de l'hydroquinone,
- (iii) une colonne de distillation (III) dont l'entrée est reliée au pied de colonne (II), cette colonne (III) étant conçue pour obtenir en tête de
- 25 colonne une fraction riche en hydroquinone, contenant de l'hydroquinone essentiellement et du résorcinol,
- (iv) un ou plusieurs appareils de raffinage (IV, V) pour assurer le raffinage de la fraction riche en hydroquinone et/ou la fraction riche en résorcinol pour extraire respectivement l'hydroquinone et/ou le résorcinol.

30

Conformément au mode de réalisation préféré de l'invention, cette installation comprend en outre :

- une colonne de dégoudronnage (1) conçue pour obtenir en tête de colonne une fraction dégoudronnée et en pied de la colonne une fraction riche en goudrons
- éventuellement au moins une autre colonne de distillation (1') alimentée par la fraction riche en goudrons provenant de la colonne précédente (1) et conçue pour obtenir en tête de colonne une fraction dégoudronnée et en pied une fraction riche en goudrons,

la ou les fractions de tête de ces colonnes servant à alimenter la colonne (I) ou (II).

Les autres informations et caractéristiques données plus haut à propos du procédé s'appliquent directement à l'installation selon l'invention.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail à l'aide de modes de réalisation pris à titre d'exemples non limitatifs et se référant au dessin sur lequel :

- la figure 1 montre le schéma d'une première installation conforme à l'invention
- la figure 2 montre le schéma d'une deuxième installation conforme au mode de réalisation préféré de l'invention.

EXEMPLE 1 (figure 1) :

1^{ère} colonne de distillation (I) :

n (nombre d'étages théoriques) = 30

R (taux de reflux) = 2,7

Température tête de colonne = 176,4 °C

Pression = 100 mmHg, soit 13332 Pa.

Cette colonne (I) est alimentée en continu avec un débit de 25,5 kg/h d'un mélange à traiter comprenant :

- environ 50 % hydroquinone, soit environ 12,75 kg/h
- environ 15 % catéchol, soit environ 3,8 kg/h
- environ 10 % résorcinol, soit environ 2,55 kg/h
- environ 25 % goudrons, soit environ 6,4 kg/h.

On obtient en tête de colonne un débit d'environ 3,8 kg/h, comprenant :

- environ 99,5 % catéchol
- environ 800 ppm hydroquinone

- environ 40 ppm résorcinol.

On obtient en pied de colonne un débit d'environ 21,7 kg/h, comprenant :

- environ 58,9 % hydroquinone (environ 12,75 kg/h)
- environ 11,7 % résorcinol (environ 2,55 kg/h)
- environ 180 ppm catéchol
- environ 29,4 % goudrons (environ 6,4 kg/h).

2^{ème} colonne de distillation (II) :

$n = 30$

10 $R = 10$

Température tête de colonne : 210 °C

Pression : 100 mmHg, soit 13332 Pa.

Elle est alimentée en continu avec le pied de la 1^{ère} colonne à un débit d'environ 21,7 kg/h.

15 On obtient en tête un débit d'environ 2,56 kg/h d'une fraction riche en résorcinol, comprenant :

- environ 90 % résorcinol (environ 2,3 kg/h)
- environ 10 % hydroquinone (environ 0,26 kg/h)
- environ 1200 ppm catéchol.

20 On obtient en pied un débit d'environ 19,14 kg/h d'un mélange comprenant :

- environ 65,3 % hydroquinone (environ 12,49 kg/h)
- environ 1,3 % résorcinol (environ 0,25 kg/h)
- environ 33,4 % goudrons (environ 6,4 kg/h).

25 3^{ème} colonne de distillation (dégoudronnage) (III) :

colonne de dégoudronnage : appareil à film tombant raclé

température tête de colonne : 217 °C

pression : 100 mmHg, soit 13332 Pa.

30 Cette colonne est alimentée en continu avec le pied de la 2^{ème} colonne à un débit d'environ 19,14 kg/h.

On obtient en tête un débit d'environ 9,64 kg/h d'une fraction riche en hydroquinone, comportant :

- environ 97,4 % hydroquinone (environ 9,39 kg/h)
- environ 2,6 % résorcinol (environ 0,25 kg/h).

On obtient en pied de colonne un débit d'environ 9,5 kg/h d'un mélange contenant :

- 5 - environ 32,6 % hydroquinone (environ 3,1 kg/h)
- environ 67,4 % goudrons (environ 6,4 kg/h).

Le pied de colonne peut éventuellement être redistillé sur une colonne de dégoudronnage.

10 Raffinage :

Le raffinage permet d'obtenir les produits purs à partir des fractions riches. On a utilisé des égoutteurs de type à échangeur tubulaire cylindrique vertical. Des résultats similaires seront obtenus avec d'autres types d'appareils.

Le mode de fonctionnement est le suivant :

15 a) Pour la fraction riche en hydroquinone :

- chargement : avant le chargement de 180 kg environ de fractions riches en hydroquinone, l'égoutteur (V) est préchauffé à une température supérieure au point de fusion de l'hydroquinone, ici à environ 180 ° C.
- refroidissement : la masse est refroidie lentement par circulation d'eau jusqu'à
20 une température d'environ 120 °C (temps de refroidissement environ 10 h)
- récupération de la fraction eutectique : la fraction eutectique que l'on appelle aussi égouttage froid, correspond à la partie non cristallisée du mélange en fin de refroidissement et est un mélange de résorcinol et d'hydroquinone. Dans le cas de ces égoutteurs, cette fraction peut être récupérée par simple
25 écoulement gravitaire et recueilli dans un bac prévu à cet effet. Cette phase dure environ 12 heures, et se fait sous réchauffement lent de l'égoutteur.
- on continue le réchauffage de l'égoutteur pour réaliser la phase d'égouttage chaud. La fin de la phase de récupération de l'égouttage chaud est déterminée par la mesure du point de cristallisation du produit qui s'écoule lors de cette
30 phase de chauffage. Cette fraction est récupérée par simple écoulement gravitaire et recueillie dans un bac prévu à cet effet. Cette fraction peut être

soit recyclée à l'opération de raffinage suivante, soit mélangée avec la fraction égouttage froid et recyclée à la distillation.

- récupération de l'hydroquinone pure : lorsque le point de cristallisation (171 °C) est atteint, l'écoulement de l'égouttage chaud est interrompu et l'égoutteur est chauffé à une température de 180 °C afin de fondre la totalité de l'hydroquinone. On récupère environ 65 kg d'hydroquinone avec un titre supérieur ou égal à 99,5 %.

a) pour la fraction riche en résorcinol : on procède de la même manière que sous a) avec l'égoutteur (IV) à la différence essentielle près que l'on prend en compte cette fois-ci la température de fusion du résorcinol qui est de 111 °C. On modifie en conséquence les températures de chauffage.

Température de chargement 120 °C

Refroidissement à 60 °C en environ 10 h

Récupération de la fraction égouttage froid en environ 10 h

Réchauffement de 60 à 110,5 °C, la fin de ce réchauffement étant déterminée par la mesure du point de cristallisation, ce qui détermine la pureté finale du produit.

Chauffage à 120 °C pour récupérer le résorcinol : 65 kg de pureté supérieure ou égale à 99 %.

EXEMPLE 2 : (Figure 2)

Par rapport à l'exemple 1, on ajoute, en amont de la colonne de distillation (I), deux colonnes de dégoudronnage (1 et 1') pour éliminer au départ les goudrons présents. La première (1) de ces colonnes est alimentée par le mélange à traiter et la deuxième (1') par le pied de la colonne (1) précédente. Les flux provenant des deux têtes de colonne alimentent la 1^{ère} colonne (I) selon l'exemple 1.

colonnes de dégoudronnage

appareils à film tombant raclé

température tête de colonne : 174 °C

pression : 10 mmHg, soit 1333,2 Pa.

La colonne (1) est alimentée en continu avec un débit de 35 kg/h d'un mélange à traiter comprenant :

- environ 45 % hydroquinone, soit environ 15,75 kg/h
- environ 7 % catéchol, soit environ 2,45 kg/h
- 5 - environ 3 % résorcinol, soit environ 1,05 kg/h
- environ 45 % goudrons, soit environ 15,75 kg/h.

Les têtes des deux colonnes de dégoudronnage sont réunies et produisent un débit d'environ 18,9 kg/h d'une fraction dégoudronnée, comprenant :

- environ 2,45 kg/h catéchol
- 10 - environ 15,3 kg/h hydroquinone
- environ 1,05 kg/h résorcinol.
- goudrons 0,1 kg/h environ

On obtient en pied de la colonne (1') un débit d'environ 16,1 kg/h d'une fraction riche en goudrons, comprenant :

- 15 - goudrons environ 15,65 kg/h
- hydroquinone environ 0,45 kg/h

colonne de distillation (I) :

n (nombre d'étages théoriques) = 30

20 R (taux de reflux) = 2,7

Température tête de colonne = 134 °C

Pression = 10 mmHg, soit 1333,2 Pa.

Cette colonne (I) est alimentée en continu avec le débit de 18,9 kg/h provenant du dégoudronnage.

25 On obtient en tête de colonne un débit d'environ 2,45 kg/h, comprenant :

- environ 99,5 % catéchol
- environ 800 ppm hydroquinone
- environ 40 ppm résorcinol.

On obtient en pied de colonne un débit d'environ 16,45 kg/h, comprenant :

- 30 - hydroquinone environ 15,3 kg/h
- résorcinol environ 1,05 kg/h
- environ 180 ppm catéchol

- goudrons 0,1 kg/h environ

colonne de distillation (II) :

$n = 30$

5 $R = 10$

Température tête de colonne : 170 °C

Pression : 10 mmHg, soit 1333,2 Pa.

Elle est alimentée en continu avec le pied de la colonne (I) à un débit d'environ 16,45 kg/h.

10 On obtient en tête un débit d'environ 0,75 kg/h d'une fraction riche en résorcinol, comprenant :

- résorcinol environ 0,65 kg/h
- hydroquinone environ 0,1 kg/h
- environ 1200 ppm catéchol.

15 On obtient en pied un débit d'environ 15,7 kg/h d'un mélange comprenant :

- hydroquinone environ 15,2 kg/h
- résorcinol environ 0,4 kg/h.
- goudrons 0,1 kg/h environ

20 colonne de distillation (dégoudronnage) (III) :

colonne de dégoudronnage : appareil à film tombant raclé

température tête de colonne : 174,5 °C

pression : 10 mmHg, soit 1333,2 Pa.

25 Cette colonne est alimentée en continu avec le pied de la colonne (II) à un débit d'environ 15,7 kg/h.

On obtient en tête un débit d'environ 15,2 kg/h d'une fraction riche en hydroquinone, comportant :

- hydroquinone environ 14,8 kg/h
- résorcinol environ 0,4 kg/h.

30 On obtient en pied de colonne un débit d'environ 0,5 kg/h d'un mélange contenant :

- hydroquinone environ 0,4 kg/h

- goudrons 0,1 kg/h environ

Raffinage :

on procède comme à l'exemple 1.

5

Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

10

15

20

25

30

REVENDEICATIONS

1. Procédé de séparation et purification d'un mélange brut contenant de l'hydroquinone, du résorcinol, des goudrons et éventuellement du catéchol, dans lequel on soumet tout d'abord le mélange brut à une série d'étapes de distillation comprenant :

- (i) une éventuelle étape de distillation (I) conçue pour obtenir du catéchol en tête de distillation,
- (ii) le pied de distillation obtenu sous (i), ou le mélange brut en l'absence d'étape (I), est soumis à une étape de distillation (II) conçue pour obtenir en tête de distillation une fraction riche en résorcinol, contenant du résorcinol essentiellement et de l'hydroquinone,
- (iii) le pied de distillation obtenu sous (ii) est soumis à une étape de distillation (III) conçue pour obtenir en tête de distillation une fraction riche en hydroquinone, contenant de l'hydroquinone essentiellement et du résorcinol,

puis on soumet la fraction riche en hydroquinone et/ou la fraction riche en résorcinol à une étape de raffinage (IV ou V) pour extraire respectivement l'hydroquinone et/ou le résorcinol.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (I) lorsqu'elle est présente, ou l'étape (II), est précédée d'au moins une étape préalable de dégoudronnage (1, 1') conçue pour obtenir en pied une fraction riche en goudrons et en tête une fraction dégoudronnée, qui sert à alimenter l'étape (I) ou l'étape (II).

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on prévoit deux étapes préalables de distillation (1,1'), la fraction de pied de la première (1) riche en goudrons étant utilisée pour alimenter la deuxième (1'), et les deux fractions de tête dégoudronnées étant utilisées pour alimenter l'étape (I) ou (II).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape (II) est conçue pour conduire à une fraction riche en résorcinol, comprenant :

- de 75 à 95 %, de préférence de 85 à 92 % de résorcinol,
- 5 - de 5 à 25 %, de préférence de 8 à 15 % d'hydroquinone.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape (III) est conçue pour conduire à une fraction riche en hydroquinone, comprenant :

- 10 - de 75 à 98 %, de préférence de 85 à 97,5 % d'hydroquinone,
- de 2 à 25 %, de préférence de 2,5 à 15 % de résorcinol.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on effectue le raffinage des fractions riches sur des égoutteurs.

15

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la colonne de distillation (I) a les spécifications suivantes :

- nombre d'étages théoriques : de 5 à 40, de préférence de 10 à 30 ;
- taux de reflux R compris entre 1 et 10 , de préférence entre 2 et 5.

20

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la colonne de distillation (II) a les spécifications suivantes :

- nombre d'étages théoriques : de 10 à 85, de préférence de 15 à 40,
- taux de reflux R compris entre 1 et 35, de préférence entre 5 et 25.

25

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la colonne de distillation (III) est un appareil à film tombant raclé ou une colonne de distillation ayant les spécifications suivantes :

- nombre d'étages théoriques : de 1 à 10, de préférence de 1 à 5,
- 30 - taux de reflux R compris entre 0,5 et 5, de préférence entre 1 et 2.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la ou les colonnes de dégoudronnage (1, 1') est/sont des appareils à film tombant raclé.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le mélange brut comprend, par rapport au mélange total :

- de 20 à 60 %, notamment de 30 à 50 %, en poids d'hydroquinone,
- de 2 à 20 %, notamment de 2 à 15 %, en poids de résorcinol,
- de 0 à 20 %, notamment de 5 à 15 %, en poids de catéchol,
- le reste étant formé de composés divers, essentiellement des goudrons.

12. Installation de séparation et purification d'un mélange brut contenant de l'hydroquinone, du résorcinol, des goudrons, et éventuellement du catéchol comprenant :

- (i) une éventuelle colonne distillation (I) conçue pour obtenir du catéchol en tête de colonne,
- (ii) une colonne de distillation (II) dont l'entrée est reliée au pied de colonne (I) ou reçoit le mélange brut en l'absence de colonne (I), cette colonne (II) étant conçue pour obtenir en tête de colonne une fraction riche en résorcinol, contenant du résorcinol essentiellement et de l'hydroquinone,
- (iii) une colonne de distillation (III) dont l'entrée est reliée au pied de colonne (II), cette colonne (III) étant conçue pour obtenir en tête de colonne une fraction riche en hydroquinone, contenant de l'hydroquinone essentiellement et du résorcinol,
- (iv) un ou plusieurs appareils de raffinage (IV, V) pour assurer le raffinage de la fraction riche en hydroquinone et/ou la fraction riche en résorcinol pour extraire respectivement l'hydroquinone et/ou le résorcinol.

13. Installation selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre :

- une colonne de dégoudronnage (1) conçue pour obtenir en tête de colonne une fraction dégoudronnée et en pied de la colonne une fraction riche en goudrons
- éventuellement au moins une autre colonne de distillation (1') alimentée par la fraction riche en goudrons provenant de la colonne précédente (1) et conçue pour obtenir en tête de colonne une fraction dégoudronnée et en pied une fraction riche en goudrons,

la ou les fractions de tête de ces colonnes servant à alimenter la colonne (I) ou (II).

14. Installation selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que la colonne (II) est conçue pour conduire à une fraction riche en résorcinol, comprenant :

- de 75 à 95 %, de préférence de 85 à 92 % de résorcinol,
- de 5 à 25 %, de préférence de 8 à 15 % d'hydroquinone.

15. Installation selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que la colonne (III) est conçue pour conduire à une fraction riche en hydroquinone comprenant :

- de 75 à 98 %, de préférence de 85 à 97,5 % d'hydroquinone,
- de 2 à 25 %, de préférence de 2,5 à 15 % de résorcinol.

16. Installation selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée le ou les appareils de raffinage sont des égoutteurs.

17. Installation selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisée en ce que la colonne de distillation (I) a les spécifications suivantes :

- nombre d'étages théoriques : de 5 à 40, de préférence de 10 à 30 ;
- taux de reflux R compris entre 1 et 10 , de préférence entre 2 et 5.

18. Installation selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée en ce que la colonne de distillation (II) a les spécifications suivantes :

- nombre d'étages théoriques : de 10 à 85, de préférence de 15 à 40,
- taux de reflux R compris entre 1 et 35, de préférence entre 5 et 25.

5 **19.** Installation selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisée en ce que la colonne de distillation (III) est un appareil à film tombant raclé ou une colonne de distillation ayant les spécifications suivantes :

- nombre d'étages théoriques : de 1 à 10, de préférence de 1 à 5,
- taux de reflux R compris entre 0,5 et 5, de préférence entre 1 et 2.

10 **20.** Installation selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisée en ce que la ou les colonnes de dégoudronnage (1, 1') est/sont des appareils à film tombant raclé.

15

20

25

30

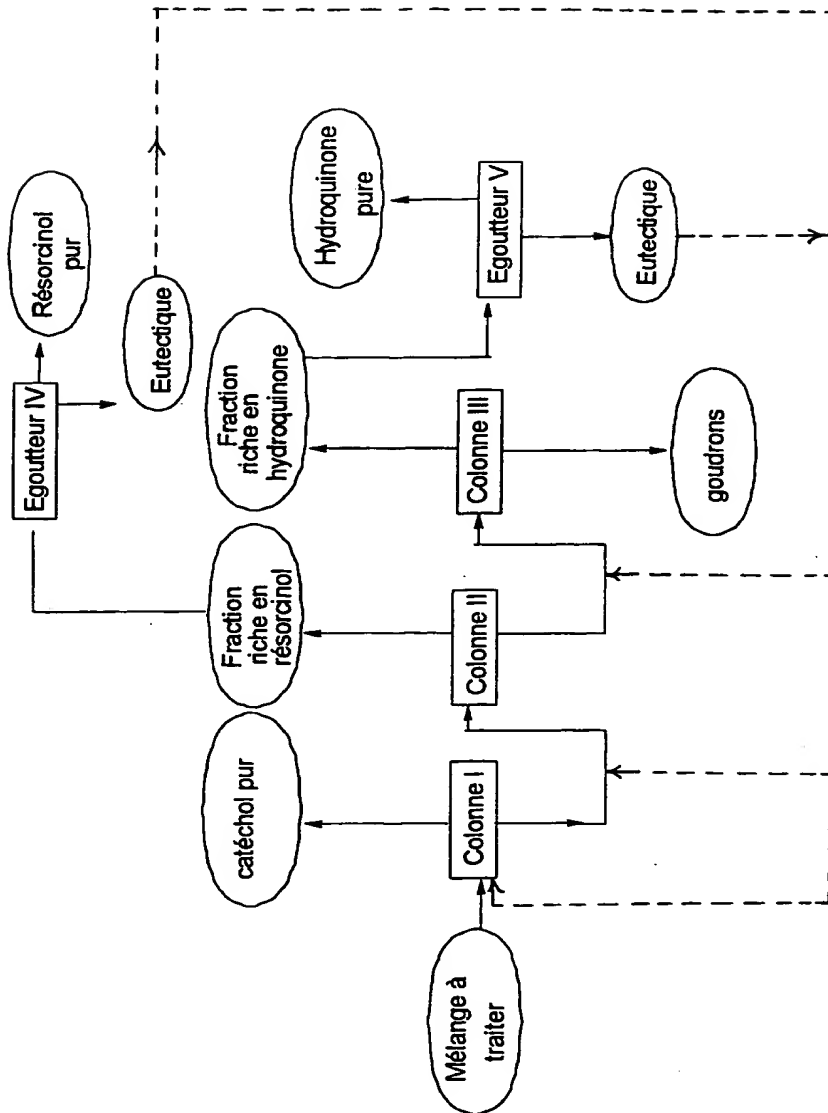


Fig.1

